



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: 0 337 411 B1

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 24.11.93 51 Int. Cl. 5: C23C 22/34  
21 Anmeldenummer: 89106447.9  
22 Anmeldetag: 11.04.89

50 Verfahren zur Herstellung eines sauren chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium.

30 Priorität: 12.04.88 DE 3812076  
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.10.89 Patentblatt 89/42  
45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 24.11.93 Patentblatt 93/47  
54 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE  
56 Entgegenhaltungen:  
DE-A- 2 166 737 GB-A- 2 059 445  
GB-A- 2 097 024 US-A- 4 171 231  
US-A- 4 263 059 US-A- 4 578 122  
US-A- 4 705 576

73 Patentinhaber: SurTec GmbH  
Untergasse 47  
D-65468 Trebur(DE)  
72 Erfinder: Klos, Klaus-Peter  
Am Mittelpfad 26  
D-6097 Trebur 2(DE)  
Erfinder: Lindemann, Karl-Heinz  
Unterg. 45  
D-6097 Trebur 2(DE)  
Erfinder: Birnstiel, Willi  
Bergstr. 95  
D-6102 Pfungstadt(DE)  
74 Vertreter: KUHNEN, WACKER & PARTNER  
Alois-Steinecker-Strasse 22  
D-85354 Freising (DE)

EP 0 337 411 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines sauren chromhaltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Zink- oder Cadmiumoberflächen.

5 Es ist z.B. aus der US-PS 4 263 059 bzw. der DE-OS 30 38 699 ein saures chromhaltiges Passivierungsbad für Zink- oder Cadmiumoberflächen bekannt, das neben einer "blauen Lösung" aus dreiwertigem Chrom und einer Säure, wie Ameisen-, Essig- oder Propionsäure oder Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Fluorwasserstoffsäure ein Fluorid enthält mit einer "grünen Lösung" aus sechswertigem Chrom, z.B. Chromtrioxid, Alkalimetallchromat und -dichromat und einem Reduktionsmittel, wie ein Aldehyd oder 10 Alkohol oder einem Alkalimetallsulfit, -bisulfit, -metabisulfit, -jodid, Wasserstoffperoxid, Schwefeldioxid oder einem Eisen-II-Salz gebildet wird.

Hierdurch werden Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, galvanisch oder durch Feuerverzinkung auf Eisen oder Stahl aufgebrachte Zinkschichten oder Cadmiumoberflächen korrosionsfester gemacht, was durch eine Färbung angezeigt wird, die von blau über schwarz und gelb bis zu oliv reicht und auch für 15 Dekorationszwecke Anwendung findet. Insbesondere wird durch eine solche Passivierung z.B. die sogenannte Blaupassivierung, d.h. die Erzeugung einer leicht blauen, sehr dünnen Passivierungsschicht mit gutem dekorativen Aussehen, eine Bildung der Zinkkorrosionsprodukte auch "Weißrost" genannt, stark verzögert.

Ein Maß für den Korrosionsschutz dieser Chromatierungen liefert der Salzsprühtest nach DIN 50021. 20 Dabei wird ein zinkbeschichtetes und passiviertes Teil bei 40 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit einem 5%igen Natriumchloridnebel ausgesetzt. Angegeben wird dann die Zeit, die benötigt wird, 5 - 10% der Fläche zu Weißrost zu oxidieren.

Bei der Blaupassivierung sollte der Korrosionsschutz nach DIN 50021 bei 20 bis 24 h liegen. Durch das Vorhandensein von giftigen Chrom-(IV)-Verbindungen in den Passivierungslösungen des 25 Standes der Technik ist es jedoch möglich, dass Chrom-(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird, was insbesondere bei Verwendung solcher Schichten zu Dermatitiserkrankungen führen kann und auch aus diesem Grunde in Geräten der Nahrungsmittelindustrie bedenklich ist. Die Abwasserbehandlung zur Entgiftung von Passivierungslösungsresten bzw. bei Spülwässern bietet Probleme und die Lösungen verbrauchen sich schnell und können nur begrenzt nachgeschärft (regeneriert) werden, müssen vielmehr bald entsorgt werden. Vielmehr lässt der Korrosionsschutz nach kurzer Zeit, oft schon nach einem Tag, nach. Andere saure Lösungen, die Chrom-(III)-Ionen enthalten und neben diesen auch Oxidationsmittel (US-PS 4 171 231) und weitere Zusätze wie Silikate und/oder andere Metallionen (US-PS 4 384 902, 4 359 347, 4 367 099) oder Organophosphorverbindungen (US-PS 4 359 348) bzw. Carbonsäuren (US-PS 4 349 392) enthalten, haben zwar die Eigenschaft, dekorative Blau- bzw. Gelbpassivierungen zu bilden, die aber nicht 30 nachträglich einfärbbar sind und deren Korrosionsverhalten in der Größenordnung von maximal 6 h auf 10% Weißrost nach DIN 50021 lag. Wegen des Vorhandenseins von Oxidationsmitteln sind die Schichten nicht frei von Chrom-(VI)-Verbindungen, die insbesondere auch bei der pH-Wert-Erhöhung im Sedimentationsbecken der Abwasserbehandlung entstehen und die Entgiftung erschweren.

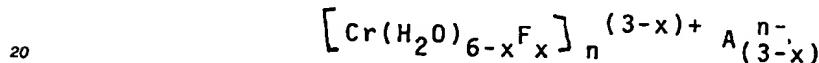
Zwar sind aus J. Am. Chem. Soc. 74(1952) Seiten 3509 - 3512 Chrom-(III)-Fluor-Komplexe von Chrom-(III) bekannt, deren Bildung durch Zink beschleunigt wird, jedoch findet sich bei dieser Untersuchung von Gleichgewichtskonstanten kein Hinweis auf die Blaupassivierung von Zink bzw. verzinkten Eisenoberflächen, auf denen keine Chrommetallabscheidung erfolgt, sondern eine polymere Verbindung mit zweiwertigem Chrom abgeschieden wird.

Ferner wird durch saure Chromatierungslösungen bei verzinkten Eisengegenständen eine gewisse 45 Menge Eisen der Lösung gelöst, wodurch nach einer gewissen Zeit derartige Lösungen, insbesondere wenn sie Cr<sup>3+</sup> enthalten, unbrauchbar werden. Insbesondere ist dies der Fall bei Gegenständen, die aus geometrischen Gründen keine ganz geschlossene Zinkschicht aufweisen.

Ein saures chromhaltiges Passivierungsbad, das nur Chrom-III-Verbindungen, aber keine Oxidationsmittel und keine starken Komplexbildner enthält ist aus der US-PS 4 705 576 bekannt. Solche Bäder werden aber 50 durch einen Eisengehalt, wie er Zwangsläufig z.B. bei der Behandlung verzinkter Eisenrohre entsteht, beeinträchtigt. Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines Passivierungsbades gefunden, das eine lange Standzeit hat, einfärbbare Passivierungen erzeugt und erlaubt, organische Polymere auf erzeugte Passivierungsschicht besser adsorbieren zu lassen sowie nicht durch eventuell im Bad gelöstes Eisen unbrauchbar wird.

55 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines sauren, chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium durch Mischen von 20 bis 200 g/l einer löslichen Chrom-(111)-Verbindung

20 bis 600 g/l eines löslichen Nitrats (G samtnitrat)  
 5 bis 100 g/l eines Fluorids  
 und Salz- oder Salpetersäure bis zu einem pH-Wert 1,8 bis 2,2 sowie einem Anion ausgewählt aus der Gruppe Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid und Jodid, wobei das lösliche Nitrat in größerer Konzentration als die Chrom-(III)-Konzentration (in g/l) vorliegt, sowie das Gemisch entweder auf 60°C erwärmt oder mit einem Katalysator oberhalb 15°C behandelt wird und das erhaltene Konzentrat gegebenfalls auf eine Anwendungskonzentration von 2 bis 20 Gew.-% in Wasser gebracht wird, gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es zusätzlich einen sauren, mit Cr<sup>3+</sup> beladenen Jonenaustauscher und/oder ein Mittel zum Unlöslichmachen von Fe<sup>3+</sup>-Jonen in einer Menge von 0,1 bis 100 g/l enthält.  
 10 Die Behandlung mit einem Katalysator, insbesondere mit Aktivkohle bei 15°C oder darüber, z.B. bei Raumtemperatur (20 - 25°C) oder das kurzzeitige Erhitzen z.B. 30 sec. bis 15 min. auf mindestens 60 bis 80°C, scheint die Bildung der stabileren Chrom-(III)-komplexe zu fördern, was überraschend ist, da bei Raumtemperatur lediglich die Hexahydrat-komplexe des Chroms stabil sind, diese aber zur Passivierung unbrauchbar sind.  
 15 In den erfindungsgemäß hergestellten Passivierungsbädern liegen Komplexe der allgemeinen Formel



vor, worin x = 1 - 3 (Anzahl der Fluoridionen) n = Wertigkeit des Anions A und A = Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid und Jodid, was durch Leitfähigkeitsmessungen an der Fluorid-Elektrode bestimmt werden kann.

Erfindungsgemäß bevorzugte Passivierungsbäder enthalten folgenden Mengen in einem Konzentrat, das üblicherweise in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-% in Wasser angewendet wird:  
 20 - 200 g/l Chrom-(III)-verbindung, z.B. als Chromchlorid oder Chromnitrat,  
 20 - 600 g/l lösliches Nitrat, wie Natrium, Kalium- oder Ammoniumnitrat,  
 30 5 - 100 g/l Fluorid, z.B. Natrium, Kalium-, Ammoniumfluorid  
 Salz- oder Salpetersäure bis zu einem pH-Wert 1,8 bis 2,2.

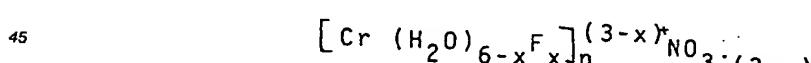
Aus diesem Konzentrat hergestellte Passivierungsbäder zeigen Korrosionsschutzwerte einer Blaupassivierung nach DIN 50021 von 44 bis 50 h, eine Einfärbbarkeit der Schichten und ein gutes Aufziehen organischer Polymere auf die Schichten.

35 Beispiel 1

Es wurde ein Konzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:  
 50 g/l Chrom-(III)-chlorid

40 125 g/l Natriumnitrat  
 50 g/l Natriumfluorid

Das Konzentrat wurde auf 65°C erwärmt. Es enthielt Komplexe der Formel



Das Bad wurde mit Wasser im Gew.-Verhältnis 1 : 10 gemischt und mit Salpetersäure auf den pH-Wert 2,0 eingestellt. Mit diesem Bad wurden feuerverzinkte Eisenstangen von 2 cm Durchmesser und 20 cm Länge blaupassiviert. Nach 3 sec wurden die Stangen aus dem Bad genommen und auf Korrosionsverhalten nach DIN 50021 geprüft. Der Korrosionsschutzwert betrug 48 h.

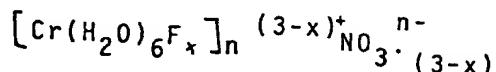
Durch Zugabe von 50 g/l Acetylaceton wurde die Haltbarkeit des Bades um den Faktor 10 verlängert.

55 Beispiel 2

Ein Bad wurde aus  
 60 g/l Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O  
 100 g/l NaNO<sub>3</sub>

40 g/l NaF HNO<sub>3</sub> ad pH 2,1  
und ohne Erhitzen, aber durch Behandeln 10 min mit gekörnter Aktivkohle in einem porösen Säckchen hergestellt und nach Mischen mit Wasser im Gew.-Verhältnis 1 : 12 für den gleichen Versuch verwendet. Es enthielt Komplexe der Formel

5



10 Es wurde der gleiche Korrosionsschutzwert erhalten. Im Vergleichsversuch auf einer normalen Blauchromatisierung (handelsüblich) wurden folgende Ergebnisse erhalten: mit Cr VI (handelsüblich) : 15 mg Cr/m<sup>2</sup> Zink; 24<sup>h</sup> Korrosionsschutz  
Cr III (erfindungsgemäß) : 30 mg Cr/m<sup>2</sup> Zink; 48<sup>h</sup> Korrosionsschutz.  
Die Haltbarkeit des Bades wurde um den Faktor 5 durch Zugabe von 20 g/l Salicylsäure verlängert.

15

### Beispiel 3

Es wurde ein Bad gemäß Beispiel 1 mit einem stark sauren Ionenaustauscher, der mit einer 3 M Chrom-(III)-Nitratlösung beladen worden war, in einem Bad mit 1,0 g/l Fe<sup>3+</sup>-Gehalt eingesetzt. Zum Vergleich wurde das gleiche Bad ohne Ionenaustauscher verwendet.  
Das Bad mit dem Ionenaustauscher ergab eine einwandfreie Blaupassivierung, während das Vergleichsbad nach kurzer Zeit unbrauchbar war. Eine Zugabe von 10 g/l Fumarsäure erhöht die Lebensdauer des Bades um Faktor 5.

25

### Beispiel 4

Es wurden vier Lösungen aus je 100 ml einer 10%igen Passivierungslösung nach Beispiel 1 angesetzt (pH 1,6) und mit den in der Tabelle angegebenen Mengen eines Gemisches aus Alkylaminen und Amiden mit 5 - 12 C-Atomen versetzt. Es wurde 1mm dicker Eisenblech mit einer Fläche von 1 dm<sup>2</sup> eingelegt.  
30 Nach 12 Stunden wurden die Eisengehalte der Lösungen analytisch durch Atomabsorptionspektrometrie bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten, die die Abhängigkeit des Eisengehalts der Passivierungslösung von der Menge zugesetzten Inhibitor, d.h. Mittel zum Unlöslichmachen der gelösten Fe<sup>3+</sup>-Jonen zeigen. Der Zusatz von 1 g/l Inhibitor ergab praktisch einen nur geringen Unterschied hinsichtlich Farbe und Korrosionsschutz gegenüber der Passivierungslösung ohne Inhibitor.

35

Tabelle

Passivierungslösung	ppm / 1 Fe
ohne Inhibitor	1000
+ 1 g/L "	250
+ 5 g/l "	60
+ 10 g/l "	30

45

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines sauren chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium durch Mischen von 20 bis 200 g/l einer löslichen Chrom-(III)-Verbindung 20 bis 600 g/l eines löslichen Nitrats (Gesamtnitrat) 5 bis 100 g/l eines Fluorids und Salz- oder Salpetersäure bis zu einem pH-Wert 1,8 bis 2,2 sowie einem Anion ausgewählt aus der Gruppe Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid und Jodid, wobei das lösliche Nitrat in einer größeren Konzentration als die Chrom-(III)-Konzentration (in g/l) vorliegt und das Gemisch entweder auf 60 °C erwärmt oder mit einem Katalysator oberhalb 15 °C behandelt wird und das erhaltene Konzentrat gegebenenfalls auf eine Anwendungskonzentration von 2 bis 20 Gew.-% in Wasser gebracht wird,

dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich einen sauren, mit  $\text{Cr}^{3+}$  beladenen Ionenaustauscher und/oder ein Mittel zum unlöslichmachen von  $\text{Fe}^{3+}$ -Jonen in einer Menge von 0,1 bis 100 g/l zusetzt.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zum unlöslichmachen von  $\text{Fe}^{3+}$ -Jonen ausgewählt ist aus der Gruppe Acetylaceton, Fumarsäure, Gluconsäure, Oxalsäure, Milchsäure, cyclische und alicyclische, primäre oder sekundäre Amine, Aminosäuren und Amide, mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, die mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Jonen in Wasser schwer löslich bzw. unlösliche Verbindungen bilden.

10 **Claims**

10 1. Process for preparing an acid chromium (III)- and fluoride-containing passivation bath for surfaces of zinc, zinc alloys and cadmium by mixing of  
20-200 g/l of a soluble chromium (III) compound;  
20-600 g/l of a soluble nitrate (total nitrate);  
15 5-100 g/l of a fluoride,  
and hydrochloric or nitric acid up to pH value 1.8-2.2 as well as an anion selected from the group consisting of sulphate, phosphate, chloride, bromide, fluoride and iodide, in which the soluble nitrate is present in a higher concentration than the chromium (III) concentration (expressed in g/l), and the mixture is heated either to 60 °C or is treated with a catalyst at a temperature above 15 °C and the concentrate obtained is optionally brought to a use concentration of 2-20 wt.% in water, characterized in that further an acid ion exchanger loaded with  $\text{Cr}^{3+}$  and/or an insolubilizer for  $\text{Fe}^{3+}$  ions are added in an amount of 0.1-100 g/l.

20 2. Process according to Claim 1, characterized in that the insolubiliser for  $\text{Fe}^{3+}$  ions is selected from the group of acetylacetone, fumaric acid, gluconic acid, oxalic acid, lactic acid, cyclic and alicyclic, primary or secondary amine, amino acids and amides having 3-16 carbon atoms, which form compounds with  $\text{Fe}^{3+}$  ions in water that are barely soluble, respectively insoluble.

25 **Revendications**

30 1. Procédé pour la préparation d'un bain acide de passivation contenant du chrome-(III) et un fluorure, pour surfaces de zinc, cadmium et alliages de zinc, par mélangeage de  
20 à 200 g/l d'un composé de chromique soluble,  
20 à 600 g/l d'un nitrate soluble (nitrate total),  
35 5 à 100 g/l d'un fluorure, et de l'acide chlorhydrique ou nitrique jusqu'à un pH de 1,8 à 2,2, ainsi qu'un anion, choisi parmi les anions sulfate, phosphate, chlorure, bromure, fluorure et iodure, le nitrate soluble étant présent à une concentration supérieure à la concentration du chrome-(III) (en g/l), et soit chauffage du mélange à 60 °C, soit traitement de celui-ci par un catalyseur au-dessus de 15 °C, et le concentré obtenu est éventuellement porté à une concentration d'utilisation de 2 à 20 % en poids dans de l'eau, caractérisé en ce que l'on ajoute en plus un échangeur d'ions chargé de  $\text{Cr}^{3+}$  et/ou un agent pour l'insolubilisation d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ , en une quantité de 0,1 à 100 g/l.

40 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent pour l'insolubilisation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  est choisi parmi l'acétylacétone, l'acide fumrique, l'acide gluconique, l'acide oxalique, l'acide lactique, des amines cycliques et alicycliques, primaires ou secondaires, des aminoacides et des amides, ayant de 3 à 16 atomes de carbone, qui forment avec des ions ferriques des composés insolubles ou peu solubles dans l'eau.

50

55